

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1984-303708 [49] WPIX

DNN N1984-226345 DNC C1984-129392

TI Water absorbent for sanitary materials - obtd. by adding crosslinking agent e.g. poly hydric amine to water absorbing resin powder.

DC A14 A96 D22 F07 P21 P32 P34

PA (JAPC) NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

CYC 1

PI JP 59189103 A 19841026 (198449)* 6p <--

JP 63019215 B 19880421 (198820)

ADT JP 59189103 A JP 1983-62264 19830411

PRAI JP 1983-62264 19830411

AN 1984-303708 [49] WPIX

AB JP 59189103 A UPAB: 19930925

Absorbent is obtd. by adding 0.001-10 pts. wt. of crosslinking agent selected from polyhydric glycidyl-ether cpd., polyhydric aziridine cpd., polyhydric amine cpd. and polyhydric isocyanate cpd. to 100 pts. wt. of water-absorbing resin powder having carboxyl and heating them to crosslink a part or all of molecular chains of the resin powder.

Pref. resin is acrylic alkali-metal salt polymer obtd. by copolymerising aq. soln. (concn.: at least 20 wt. %) of monomer mixt. consisting of 100 pts. wt. of acrylate monomer consisting of 1-50 mol. % acrylic acid and 50-99 mol. % acrylic alkali metal salt and 0-5 pts. wt. of crosslinking monomer, to produce water-contg. polymer and heating and drying the polymer. Ratio of the resin powder 60 meshes or less is at least 70 wt. %.

USE/ADVANTAGE - The absorbent has high water-absorbing velocity and water-absorbing power and is useful for sanitary materials or paper diaper.
0/0

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

① 出願公開

昭59-189103

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 8/14
A 61 L 15/00
C 08 F 8/30
20/06

識別記号

庁内整理番号
7308-4 J
6779-4 C
7308-4 J

④ 公開 昭和59年(1984)10月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑥ 吸水剤

豊中市新千里西町2丁目9番11号

⑦ 特 願 昭58-62264
⑦ 出 願 昭58(1983)4月11日
⑦ 発 明 者 椿本恒雄
豊中市新千里北町2丁目10番4号
⑦ 発 明 者 下村忠生

⑦ 発 明 者 入江好夫
西宮市高座町12番10-704号
⑦ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社
大阪市東区瓦屋橋5丁目1番地
⑦ 代 理 人 山口剛男

明 加 書

1. 発明の名称

吸水剤

2. 特許請求の範囲

1. カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価グリシジルエーテル化合物、多価アクリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアネート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の鎖状剤を、吸水性樹脂粉末100重量部に対して鎖状剤を0.001~10重量部の割合で配合し、必要により除泡剤を行なうことにより、吸水性樹脂粉末と鎖状剤とを反応させて吸水性樹脂粉末の少なくとも表面近傍の分子鎖を架橋させることにより得られた吸水剤。
2. カルボキシル基を有する吸水性樹脂が、アクリル酸1~50重量%とアクリル酸アルカリ金属塩50~99重量%とからなるアクリル酸系単量体100重量部と鎖状剤重量部0~8重量部との単量体成分を80重量%以

上の割合で水溶液共重合してゲル状含水重合体とし、次いで加圧乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系重合体である特許請求の範囲第1項記載の吸水剤。

3. 吸水樹脂粉末が、60メッシュを通過するものの割合が70重量%以上あるものである特許請求の範囲第1項記載の吸水剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は吸水剤に関するものである。更に詳しくは、水性物質と接触した時に高圧に水性物質を吸収し、しかも加圧下に於いても保水性の大きい吸水剤に関するものである。

従来、生肌剤、紙おむつあるいはその他の体位を吸収する衛生材料に、一構成材料として吸水性樹脂を用いる試みがなされている。

この様な吸水性樹脂としては、たとえば、ゲンブ-アクリロニトリルグRAFT重合体の加水分解物、ゲンブ-アクリル酸グRAFT重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくは

アクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、逆相懸濁重合によつて得られた自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等が知られている。

ところが、これら従来の吸水性樹脂はいずれも綿状パルプや紙に比較して、吸水速度が遅いという致命的な欠陥を有している。そのために、たとえば紙おむつに従来の吸水性樹脂を詰め込んだ場合、尿が排泄されたのちしばらくは紙おむつの吸収量が少ないために肌に尿がよれて不快感があり、サラッと乾いた状態になるのに時間を要しているのが現状である。そこで、吸水速度を速くするために種々の試みがなされている。

たとえば、樹脂粒を大きくするために、粒粒を小さくしたり、膜状にしたりあるいはリン片状にしたりする試みがなされている。ところが、一般に吸水性樹脂の粒粒を小さくすると、尿に接した場合いわゆる「ママコ」になり、却つて吸水速度が遅くなる。膜状樹脂を膜状に成型すると、膜状それ自体が一つの「ママコ」になり、却つ

て吸水速度が遅くなるのがみられる。また、吸水性樹脂をリン片状にすると、吸水速度はかなり改善されるがなお不十分であり、しかもリン片状にするために工価面からの制約があるので、平衡吸水量が小さいという欠点がある。さらに、リン片状では必然的にかさ高くなるので、湿気、野口に大きな設備が必要となり、経済的でない。

本発明者は、従来知られている吸水性樹脂の有している上記の如き問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、吸水性樹脂研求に多価グリシジルエーテル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアナート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の架橋剤を混合し、必要により加熱処理して得られた吸水剤が従来の吸水性樹脂の有する問題点を解決することを見出して本発明を完成するに至つた。

従つて、本発明の目的は、吸水速度が大きく、平衡吸水量も大きな吸水剤を提供することにある。

即ち、本発明の吸水剤はカルボキシル基を有する吸水性樹脂研求に、多価グリシジルエーテル化

合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアナート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の架橋剤を、吸水性樹脂粉末100重量部に対して架橋剤を0.001~10重量部の割合で混合し、必要により加熱処理を行なうことにより、吸水性樹脂研求と架橋剤とを反応させて吸水性樹脂研求の少なくとも凝固近傍の分子鎖を架橋させることにより得られるものである。

本発明において用いられる吸水性樹脂は、カルボキシル基を有していることが必要である。このような吸水性樹脂としては、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の部分中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、ポリアクリル酸部分中和物、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等の1種又は2種以上を用いることができる。また、架橋剤選を有していること

が望ましいが、架橋剤選を有していないものでも用いることができる。

このような吸水性樹脂の中で、本発明で好ましいものとしては、例えば次の諸①~⑤項の各項に示した吸水性樹脂をあげる事ができる。

- ① アクリル酸1~80重量部とアクリル酸アルカリ金属塩80~99重量部とからなるアクリル酸塩系単量体100重量部と架橋性単量体0~5重量部との混合成分を80重量部以上の濃度で水溶液共重合してゲル状含水重合体とし、次いで加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系重合体。
- ② 脂肪族および/または脂肪族炭化水素溶液中に水溶性ラジカル重合開始剤および必要により架橋性単量体を含むアクリル酸および/またはアクリル酸アルカリ金属塩の水溶液をHLB3~12の界面活性剤の存在下に分散懸濁混合させて得た吸水性樹脂。
- ③ ビニルエステルとエチレン系不飽和カルボン酸またはその開環体との共重合体のケン化物。

④ デンプンおよび／またはセル、カルボキシル基を有するかまたは加水分解によりカルボキシル基を生成する単量体、および必要により糊性単量体を、水性媒体中で重合させ、必要によりさらに加水分解を行うことにより得られた吸水性樹脂。

⑤ α-オレフィンおよびビニル化合物からなる単より選ばれた少なくとも1種以上の単量体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸系共重合体にアルカリ性物質を反応させ、必要により得られた反応生成物に多価エポキシ化合物を反応させて得られた吸水性樹脂。

吸水性樹脂の有するカルボキシル基の量については、カルボキシル基が存在すれば特に制限はないが、吸水性樹脂100g当りカルボキシル基が0.01当量以上存在することが好ましい。ポリアクリル酸部分中物を例にとれば、酸中和部分の割合が1～50モル%であることが好ましい。

本発明において用いられる吸水性樹脂粉末の形状は、例えば適相懸濁重合で得られる球状、ドラ

ム冠形で得られるリン片、樹脂粒を粉砕して得られる不定形状等のいずれでもよい。吸水性樹脂粉末の粒子の大きさは吸収速度の点からは小さいものが好ましく、80メッシュを通過するものの割合が70重量%以上であることが好ましい。80メッシュを通過するものの割合が70重量%以下であると、吸収速度が小さくなる傾向がある。本発明において使用される架橋剤は、カルボキシル基と反応しうる官能基を1分子当り2個以上持つものであり、多価グリシジルエーテル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアネート化合物からなる部から選ばれた1種又は2種以上が用いられる。

多価グリシジルエーテル化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル等がある。

多価アジリジン化合物としては、[○]ケミタイトPZ-22[○](2,2-ビスヒドロキシメチルプロパノール-トリス(2-(1-アジリジン)プロピカネート))、[○]ケミタイトHZ-22[○](1,

6-ヘキサメチレンジエチレンクレア)、[○]ケミタイトDE-22[○](ジフェニルメタン-ビス-4,4'-N,N'-ジエチレンクレア)(以上いずれも日本触媒化学工業(株)製)等がある。多価アミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン等がある。多価イソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等がある。

そして、これらの化合物の1種または2種以上を用いることができる。本発明に用いられる架橋剤の使用量は、吸水剤の総量によつて異なるが、吸水性樹脂100重量部に対して、0.001～10重量部の比率の範囲である。10重量部を越える量では、架橋密度が高くなりすぎ、吸水倍率が小さくなる。逆に0.001重量部未満の少ない量では、架橋剤を使用した効果が見られない。

本発明において、吸水性樹脂粉末と架橋剤との

混合には、通常の混合機を用いることができる。例えば、V型混合機、リボン型混合機、スクリーン型混合機、回転円板型混合機、気流型混合機等である。

吸水性樹脂粉末のカルボキシル基と架橋剤との反応は、アジリジン化合物を架橋剤として用いる場合のように、室温でも起る場合もあるが、反応を促進するためには通常加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理温度は、架橋剤によつて異なるが、材料温度が、多価グリシジルエーテル化合物の場合は通常50～900℃、好ましくは90～250℃、多価アジリジン化合物の場合は通常10～300℃、好ましくは20～250℃、多価アミン化合物の場合は通常50～900℃、好ましくは120～250℃、多価イソシアネート化合物の場合は通常10～500℃好ましくは20～250℃となる温度である。

吸水性樹脂粉末と架橋剤との混合物の加熱処理には通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、みぞ型かくはん乾燥機、回転乾燥機、円筒乾燥機、攪拌乾燥機、流動床乾燥機、気流乾燥

機、赤外線乾燥機等である。

混合及び加熱時に際して、混合機が加熱可能なものならば混合機で混合と加熱処理を同時に行なつてもよい。また、加熱処理機が攪拌可能なものならば、加熱処理機で混合を行なうと同時に加熱処理を行なつてもよい。

このようにして得られた本発明の吸水剤は、従来公知の吸水性樹脂に比較して優れた性能を有しているものである。すなわち、本発明の吸水剤は吸水性樹脂を架橋剤と混合して反応させるという工業的に簡単な方法によつて得られるものである。そして、従来公知の吸水性樹脂に比較してママコになりにくく大きな吸収速度を有している。また、乾燥時の粉体のケー化が速くこりにくいという予期し得なかつた効果も有している。

本発明の吸水剤は、紙おむつ、生理用等の吸水剤として用いることができる他に、汚物の凝固、肥料の肥効防止、農圃用保水剤あるいは乾燥剤等として広い用途に用いることができる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、

このようにして得られた吸水剤(1) 0.2gを不織布製のティーバッグ式袋(400×150mm)に均一に入れ、0.8%食塩水に浸漬し、30秒後および10分後の重量を測定した。ティーバッグ式袋のみの吸収重量をブランクとし、次式に従つて吸水剤の $\square\square$ 倍率を算出した。

$$\square\square\text{倍率} = \frac{\text{吸収後の重量(g)} - \text{ブランク(g)}}{\text{粉体の重量(g)}}$$

また、ママコ生成の有無を、水で濡らせた紙の上に少量の吸水剤をおとした時の様子を観察することにより行つた。

第1表に結果を示すが、粉体(1)に比べて吸水剤(1)はママコが生成せず、しかも吸収速度が著しく改善されている。

実施例2

実施例1で得た粉体(1) 1.00部とトリエチレンタラミン1部をミキサーで混合した。この混合物をバドルドライヤー(東京機械製作所製)に連続的に供給・排出して乾燥処理を行つた。この

本発明の乾燥機がこれらの例のみ限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り、gは重量gを、部は重量部をそれぞれ示すものとする。

実施例1

アクリル酸ナトリウム7.688モル%、アクリル酸2.5モル%及びトリメチロールプロペントリアクリレート0.05モル%からなるアクリル樹脂系単量体の43.8重量部4000部を、過硫酸アンモニウム0.6部及び硫酸水素ナトリウム0.8部を用いて攪拌器中で55~60℃で溶液重合し、ゲル状含水混合物を得た。このゲル状含水混合物を180℃の熱風乾燥機で乾燥後、攪動式粉砕機で粉砕し、80メッシュ通過物(粉体(1))を分取した。

粉体(1) 100部にエチレングリコールジグリシジルエーテル0.5部をリボンブレンダーで混合後、リボンブレンダーのシヤクトの回転速度を180℃にあげて30分間乾燥処理を行つた。乾燥終了時の材料温度は171℃であつた。

時、バドルドライヤーは171g/cmの温度で加熱し、平均滞留時間は30分であつた。また、排出口での材料温度は190℃であつた。

このようにして得た吸水剤(2)について、実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1で得た粉体(1) 10.0部に α -タリトPZ-33(日本触媒化学工業(株)製、8,8-ビスヒドロキシメチルプロパノール-トリス〔2-(1-アジリゾール)プロピオネート〕)0.5部をリボンブレンダーで混合し、温度(20~30℃)で3日間放置して反応させ、吸水剤(3)を得た。

吸水剤(3)について、実施例1と同様に評価した結果を第1表に示す。

実施例4

実施例1で得た粉体(1) 100部に2,4-トリレンジイソシアネート1部をナウタミヤター(ホソカワミクロン(株)製)で混合した後、円筒型乾燥機で乾燥処理を行つた。排出時の材料温度は

100℃であつた。

このようにして得た脱水剤(4)について、実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

実施例5

トウモロコシデンプン50部、水200部およびメタノール1000部を攪拌槽、真空吹き込み槽および温度計を備え付けた反応容器に仕込み、窒素気流下80℃で1時間攪拌したのち90℃に冷却し、25部のアクリル酸、75部のアクリルソーダ、0.5部のメチレンビスアクリルアミド、重合触媒として0.1部の過硫酸アンモンおよび促進剤として0.1部の過硫酸水素ナトリウムを添加し、80℃で4時間反応せしめたところ、白色懸濁液が得られた。

この白色懸濁液を濾過して得られた粉末を水-メタノール混合溶液(水対メタノールは重量比で2:10)で洗浄し、80℃、3時間減圧乾燥したのち粉碎し、さらに80メッシュ金網でふるい分けして80メッシュ通過物(粉体(ロ))を得た。粉体(ロ)100部にエチレングリコールジグリシジ

た。取り出し時の材料温度は188℃であつた。脱水剤(6)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

実施例7

反応器にn-ヘキサン300部をとり、ソルビタンモノステアレート0.7部を溶解した。次いでこの中にアクリル酸80部を水40部に溶解したのち12.5部のカセイソーダで中和し、更に過硫酸カリウム0.08部を溶解したモノマー水溶液を加えて分散させ、窒素気流下80℃に保つて8時間重合を行なつた。重合終了後、減圧乾燥して粉体(ニ)を得た。

粉体(ニ)100部に、グリセリンジグリシジルエーテルを1部加え、V型混合器により混合を行つた。得られた混合物をペルトコンベヤーにうすくのせ、赤外線乾燥機中を通過させて乾燥を行ひ、脱水剤(7)を得た。平均加熱時間は4分間で、乾燥機出口での材料温度は180℃であつた。

脱水剤(7)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

ルエーテル1部を加え、V型混合器により混合し、得られた混合物を乾燥機乾燥機中で170℃の熱風により80分間乾燥を行つて脱水剤(8)を得た。取り出し時の材料温度は188℃であつた。脱水剤(8)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

実施例8

酢酸ビニル80部とアクリル酸メチル40部からなる混合物に重合開始剤としてベンゾイルペーオキサイド0.5部を加え、これを部分ケン化ポリビニルアルコール8部と食塩10部を含む水300部中に分散せしめ、65℃で8時間懸濁重合せしめたのち、濾過、乾燥して共重合体を得た。得られた共重合体をケン化、溶解、乾燥したものを用ひ、分散して、80メッシュを通過した粉体(ハ)を得た。

粉体(ハ)100部にトリエチレントラミン1部を加え、ジャケットを設備で220℃に加熱したリボンブレンダーに投入し、18分間混合することにより、混合および乾燥を行ない脱水剤(8)を得た。

実施例9

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体150部、カセイソーダ84部および水388部を混合し、80℃で3時間加熱攪拌して均一な水溶液を調製した。次いでこの水溶液にグリセリンジグリシジルエーテル2.5部を添加し、混合後バットへ搬送し込み、110℃の熱風乾燥機中で乾燥処理をおこさしめ、乾燥後粉碎、分散して80メッシュユベスの粉体(ホ)を得た。

粉体(ホ)100部にケミカルPZ-380.5部をリボンブレンダーで混合し、混合物をステンレス皿皿上に厚さ5mmにのせ、80℃の恒温室中に1日放置することにより脱水剤(8)を得た。

脱水剤(8)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

第 1 表

		吸収倍率		ママコ生成 の有無(注)
		30秒 後	10分 後	
実施例 1	粉 体 (イ)	81	68	×
	吸水剤 (1)	52	72	⊕
実施例 2	吸水剤 (2)	53	71	⊕
実施例 3	吸水剤 (3)	52	69	⊕
実施例 4	吸水剤 (4)	51	69	⊕
実施例 5	粉 体 (ロ)	25	38	×
	吸水剤 (5)	38	42	⊕
実施例 6	粉 体 (ハ)	28	48	×
	吸水剤 (6)	40	49	⊕
実施例 7	粉 体 (ニ)	25	38	×
	吸水剤 (7)	44	55	⊕
実施例 8	粉 体 (ホ)	28	38	×
	吸水剤 (8)	40	50	⊕

(注) ⊕: ママコができない

×: ママコができて

第1表に示した結果からも明らかなように、本発明の吸水剤はママコにならず、且つ大きな吸収速度を有している。